

<p>2000-431093/37</p> <p>ELF ATOCHEM SA</p> <p>1998.11.30 1998-015025(+1998FR-015025) (2000.06.08) C08F 8/30</p> <p>C2000-130940 N(AE AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY CA CH CN CU CZ DE DK EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MD MG MK MN MW MX NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT UA UG US UZ VN YU ZA ZW) R(AT BE CH CY DE DK EA ES FIFR GB GH GM GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SL SZ TZ UG ZW)</p>	<p>AQOR 1998.11.30</p> <p>*WO 2000032650-A1</p> <p>Polybutyl or polyisobutylamine, hydrazine or hydrazines, their preparation and their use as detergents in fuels (Frn)</p> <p>NOVELTY</p> <p>The synthesis of polybutyl or polyisobutylamine, hydrazine or hydrazines consists of an hydrobrominating the polybutene or polyisobutene in the presence of oxygen and aminating the resulting halogenated compound or subjecting it to a reaction with hydrazine or</p>	<p>A(4-G4, 4-G5, 10-E1, 12-T3A) H(6-D3)</p> <p>with an alkaline metal azide.</p> <p>DETAILED DESCRIPTION</p> <p>The synthesis of compound of formula (I) consists of an hydrobrominating a polybutene or polyisobutene in the presence of oxygen, at -10-60 °C and in a non polar aprotic solvent and aminating the resulting brominated compound or subjecting it to a reaction with hydrazine or with an alkaline metal azide.</p> <p>R₁-A (I)</p> <p>A = N₃, NHN(R₂)(R₃), -NR₄)R₅), R₆-NR₇)(R₈), or -[R₆-N(R₇)]_m-R₈;</p> <p>R₁ = 20-400 (preferably 35-200) poly(iso)butylene;</p> <p>R₂, R₃ = H, or 1-6C aliphatic hydrocarbyl;</p> <p>R₄, R₅ = H, 1-10C aliphatic hydrocarbyl or phenyl or R₄ and R₅, together with the N atom to which they are attached may join to form a 2-imidazole, imidazolidine, piperidine, 2-pyrrolidine, pyrrolidine, 3-pyrazoline, piperazine, morpholine, 1,2,4-triazole or piperazyl ring;</p> <p>R₆ = radical containing 1-10C;</p> <p>R₇, R₈ = H, 1-10C radical, phenyl, naphthyl, or 20-400C poly(iso)butyl;</p> <p>m = 2-8.</p>	<p>WO 200032650-A+</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------

<p>AN INDEPENDENT CLAIM is included for compounds of formula (I).</p> <p>USE Use as additives for valves for internal combustion engines (claimed).</p>	<p>until neutral, dried under magnesium sulfate and toluene was evaporated under reduced pressure. The conversion of polyisobutyl bromide was 90%. The N₂ content calculated by Kjeldahl method was 73%.</p>
<p>DEFINITIONS</p> <p>Preferred Definition: A = N₃, NHNNH₂, NH₂, NH(CH₂)₃N(CH₃)₂, morpholinyl or piperazyl.</p> <p>TECHNOLOGY FOCUS</p> <p>Organic Chemistry - Preferred Process: The hydrobromination of the polybutene or the polyisobutene is carried out at 0-25 °C. The apolar aprotic solvent is cyclohexane. Amination of the brominated compound is carried out at 50-200 °C and > 80 bar pressure using an alkaline iodide and N-methylpyrrolidone. Hydrazinization is carried out by contacting the polyisobutyl bromide with a compound of formula H₂N-(R₂)(R₃) or hydrazine/polyisobutyl bromide of 1-20 at 20-150 °C. Azidation is carried out by contacting polyisobutyl bromide with an azo-alkaline, in a solvent medium at 20-150 °C, using a molar ratio of azoalkaline/polyisobutyl bromide of 1-5. The nitro-alkaline is sodium nitride.</p> <p>EXAMPLE</p> <p>In a 1l glass reactor equipped with a mechanical stirrer, inlets for HBr and air and a refrigerant coupled to a washing flask, 150g of polyisobutene dissolved in 500g cyclohexane was added. An airflow of 0.45 l/h was introduced in 90 minutes and 24.3 g of HBr was added. After the addition of HBr, the reaction medium was left stirred during 4 hours at ambient temperature. Excess HBr gas was stripping in air and the cyclohexane was evaporated under reduced pressure. The PIB-Br was obtained with a yield of 90%. 10g of PIB-Br in 15g of toluene was added in a stainless steel autoclave of 100 ml equipped with a stirrer. 0.5g of KI was added. The autoclave was close and 17 g of liquid ammonia was added. Under vigorous agitation, (800 revs/min), the temperature was raised to 110 °C (P = 45 bars) and the reaction was continued for 4 hours. At the end of the reaction, the autoclave was brought to ambient temperature and the excess ammonia was degassed. The reaction mixture was washed with water</p>	

WO 200032650-A2

2000-431093/37
(10pp2506DwgNo.0/0)



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08F 8/30		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/32650 (43) Date de publication internationale: 8 juin 2000 (08.06.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/02892</p> <p>(22) Date de dépôt international: 24 novembre 1999 (24.11.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/15025 30 novembre 1998 (30.11.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): COUTURIER, Jean-Luc [FR/FR]; 26, rue Lieutenant Colonel Prévot, F-69006 Lyon (FR). KERVENNAL, Jacques [FR/FR]; 134, rue E. Locard, F-69005 Lyon (FR). GERMANAUD, Laurent [FR/FR]; Route de Lafayette, Valencin Le Fayet, F-38540 Heyrieux (FR). MALDONADO, Paul [FR/FR]; 23, avenue du 8 mai 1945, F-69360 Saint Symphorien d'Orson (FR).</p> <p>(74) Mandataire: ELF ATOCHEM S.A.; DCRD/DPI - M. Pierre Poisson, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: POLYBUTYL-OR POLYISOBUTYLAMINES, HYDRAZINES OR HYDRAZIDES, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE AS DETERGENTS IN FUELS</p> <p>(54) Titre: POLYBUTYL- OU POLYISOBUTYLAMINES, -HYDRAZINES OU -AZIDES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS COMME DETERGENTS DANS LES CARBURANTS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns polybutyl- or polyisobutylamines-hydrazines or hydrazides, a method for obtaining them which consists in subjecting to hydrohalogenation a polybutene or polyisobutene in the presence of oxygen and in aminating the resulting brominated compound or subjecting it to a reaction with hydrazine or still with an alkaline metal azide. The invention also concerns their use as detergents in fuels.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention concerne des polybutyl- ou polyisobutylamines-hydrazines ou azides, un procédé pour les obtenir qui consiste à hydrobromurer un polybutène ou un polyisobutène en présence d'oxygène puis à aminer le produit bromé obtenu ou bien à le soumettre à une réaction avec l'hydrazine ou bien encore avec un azoture alcalin et leur utilisation comme détergents dans les carburants.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		

**POLYBUTYL- OU POLYISOBUTYLAMINES,
-HYDRAZINES OU -AZIDES,
LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS
COMME DETERGENTS DANS LES CARBURANTS.**

5

La présente invention concerne des poly(iso)butylamines, -hydrazines ou -azides, un procédé pour les obtenir et leur application comme détergents dans les carburants.

Les poly(iso)butylamines sont utilisées depuis longtemps pour 10 maintenir propres les soupapes et carburateurs des moteurs à combustion interne fonctionnant à l'essence.

Le brevet US 3,275,554 décrit la préparation d' α -polyisobutylallylamines et de β -polyisobutyl méthallylamines selon un procédé qui consiste à effectuer la chloration / déshydrochloration du 15 polyisobutène en milieu solvant (CCl_4) et en présence d'iode, puis à faire réagir le chlorure obtenu avec une amine.

Le produit obtenu présente l'inconvénient de contenir des insaturations de type allylique susceptibles de former des goudrons, c'est-à-dire des produits indésirables qui sont de nature à en limiter leur 20 utilisation comme détergents dans les carburants.

Le brevet EP 0 244 616 décrit une composition de carburant contenant une poly(iso)butylamine de formule $R^a-CH_2-N(R^b)(R^c)$, dans laquelle R^a représente un radical poly(iso)butyle dérivé de l'isobutène (et, jusqu'à 20 % en poids de n-butène), R^b et R^c , qui peuvent être identiques 25 ou différents, représentent notamment chacun un atome d'hydrogène un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique, un radical polyaminoalkylène ou un radical aminoalkylène.

Ces composés peuvent être préparés par une réaction d'aminométhylation d'un poly(iso)butène selon un procédé décrit dans 30 ledit brevet qui consiste à hydroformyler un poly(iso)butène avec un catalyseur au rhodium ou au cobalt, en présence de CO et de H_2 , à des températures comprises entre 80°C et 200°C et sous des pressions de CO/ H_2 allant jusqu'à 600 bars, puis on soumet le produit oxo à une amination hydrogénante. La réaction d'amination est réalisée de 35 préférence à une température allant de 80°C à 200°C et sous des pressions d'hydrogène allant jusqu'à 600 bars, de préférence comprises entre 80 et 300 bars.

Selon cette façon d'opérer, la conversion du poly(iso)butène est au plus égale à 80 %. En outre, ce procédé utilise des conditions opératoires drastiques (pressions et températures élevées).

On a maintenant trouvé des composés de formule générale (I) : R¹ — A
5 dans laquelle :

- R¹ représente un radical polybutyle ou polyisobutyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 20 à 400 et, de préférence allant de 35 à 200, dérivé d'isobutène et, pour une proportion allant jusqu'à 20 % en poids, de n-butène, et
- 10 - A représente un radical azido -N₃ ; un radical hydrazino —NH—N(R²)(R³) dans lequel R² et R³, identiques ou différents représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6 ; ou un radical amino —N(R⁴)(R⁵) dans lequel R⁴ et R⁵, identiques ou
- 15 - 15 différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical aminoalkyle de formule —[R⁶]—N(R⁷)(R⁸) dans laquelle R⁶ représente un radical ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10 et, R⁷ et R⁸,
- 20 - 20 identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle ou naphtyle, un radical polybutyle ou polyisobutyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 20 à 400 chacun, un radical polyaminoalkyle de formule [—R⁶ — NR⁷]—_m R⁸
- 25 - 25 dans laquelle les radicaux R⁶ et R⁷ sont chaque fois identiques ou différents, les radicaux R⁶, R⁷ et R⁸ ont les significations données précédemment et m est un nombre entier allant de 2 à 8, ou dans lequel R⁴ et R⁵ du radical amino -N(R⁴)(R⁵) forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont fixés, un radical Δ2-imidazolinyle, imidazolidinyle, Δ2-pyrrolinyle, pyrrolidinyle, pyrazolidinyle, Δ3-
- 30 - 30 pyrazolinyle, pipéridyle, pipérazinyle, morpholinyle, 1,2,4-triazolyt, pipérazyle.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des composés de formule (I).

35 Ce procédé consiste à hydrobromurer un polybutène ou un polyisobutène en présence d'oxygène, en milieu solvant apolaire aprotique, à des températures comprises entre -10°C et 60°C et, de préférence, comprises entre 0°C et 25°C, puis dans une seconde étape,

on soumet le bromure de poly(iso)butyle obtenu à une amination, pour obtenir une poly(iso)butylamine, ou à une réaction avec un composé de formule $H_2N—N(R^2)(R^3)$ pour obtenir une poly(iso)butylhydrazine ou bien encore à une réaction avec un azoture alcalin pour obtenir un 5 poly(iso)butyl azide.

Selon la présente invention, l'hydrobromuration du poly(iso)butène est réalisée avec du bromure d'hydrogène en présence d'oxygène.

L'oxygène peut être apporté tel quel ou par de l'air, de l'air enrichi en oxygène ou bien encore par tout gaz inerte vis-à-vis des réactifs, 10 enrichi en oxygène.

A titre de solvants apolaires aprotiques utilisables pour la réaction d'hydrobromuration selon la présente invention, on citera les hydrocarbures aromatiques tels que le benzène, le toluène ; les hydrocarbures cycloaliphatiques tels que le cyclopentane, le cyclohexane, 15 le cycloheptane ; les hydrocarbures aliphatiques tels que l'heptane, le dodécane ; le phénylcyclohexane ou un mélange d'au moins deux des solvants précités.

On utilisera de préférence le cyclohexane.

Le solvant apolaire aprotique est utilisé dans une quantité telle que 20 le milieu réactionnel soit facilement agitable.

Généralement, on opère avec un rapport pondéral poly(iso)butène /solvant au plus égal à 100 % et, de préférence compris entre 10 % et 40 %.

On opère de préférence avec un léger excès d'HBr, le rapport 25 molaire HBr/poly(iso)butène est au plus égal à 2 et, de préférence, compris entre 1,2 et 1,8.

La réaction d'amination est réalisée, éventuellement en milieu solvant, à des températures comprises entre 50°C et 200°C et, de préférence, comprise entre 90°C et 150°C, sous des pressions au plus 30 égales à 80 bars et, de préférence comprises entre 1 bar et 50 bars, et éventuellement en présence d'un iodure alcalin.

A titre de solvant utilisable, pour la réaction d'amination, on citera les hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, les hydrocarbures aliphatiques tels que l'heptane, le dodécane, les hydrocarbures 35 cycloaliphatiques tels que le cyclohexane.

Dans la réaction d'amination la teneur pondérale en solvant est fonction de la viscosité du bromure de polyisobutyle ; elle est comprise entre 0 % et 70 %.

On peut également utiliser pour la réaction d'amination un co-solvant polaire aprotique tel que la N-méthylpyrrolidone, le DMF, le DMSO, le 1,3-diméthyl-2-imidazolinone (DMI) ou le sulfolane.

La réaction d'amination peut également être réalisée en présence 5 d'un iodure alcalin tel que KI, en une quantité pondérale au plus égale à 10 % et, de préférence comprise entre 1 % et 5 % par rapport au bromure de poly(iso)butyle mis en oeuvre.

Lorsque l'ammoniac est utilisé comme réactif d'amination, [R⁴=R⁵=H dans le radical-N(R⁴)(R⁵)], on préfère l'utiliser sous forme 10 liquide.

A titre d'illustration d'amines, de polyamines ou d'hétérocycles azotés utilisables selon la présente invention (comme réactif d'amination) on citera :

la 3-diméthylaminopropylamine (CH₃)₂N-(CH₂)₃-NH₂,
15 la tetraéthylènepentamine HN(CH₂CH₂NHCH₂CH₂NH₂)₂,
la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la pentaéthylène hexamine, l'hexaéthylèneheptamine, l'isopropylamine, la pentylamine, la 2-imidazoline, la morpholine, le 1,2,4-triazole, la pipérazine.

De préférence, on utilisera l'ammoniac, la 3-diméthylamino-1-propylamine, la morpholine, le 1,2,4-triazole, la pipérazine.

Le produit obtenu après amination peut subir un traitement alcalin selon des méthodes connues afin de réduire l'éventuel présence de brome résiduel.

Le bromure de sodium formé peut être éliminé par lavages à l'eau.
25 Les poly(iso)butylhydrazines R¹NH—N(R²)(R³) peuvent être préparées en soumettant le bromure de poly(iso)butyle, à une réaction avec l'hydrate d'hydrazine ou bien avec un composé de formule H₂N—N(R²)(R³), R² et R³ ayant été définis précédemment. La réaction d'hydrazination peut être réalisée en milieu solvant, à des températures 30 comprises entre 20°C et 150°C et, de préférence, entre 80°C et 120°C, en utilisant un rapport molaire H₂N—N(R²)(R³) ou hydrate d'hydrazine / bromure de poly(iso)butyle allant de 1 à 20 et, de préférence, compris entre 5 et 15.

La réaction s'effectue de préférence à pression atmosphérique et 35 sous agitation.

A titre de solvants utilisables pour la réaction d'hydrazination selon la présente invention, on citera la DMF, le DMSO, la NMP, le toluène ou le mélange d'au moins deux des solvants susmentionnés.

Les poly(iso)butylazides R^1-N_3 peuvent être préparés en soumettant le bromure de poly(iso)butyle, à une réaction avec un azoture alcalin.

De préférence, on utilisera l'azoture de sodium.

La réaction d'azidation peut être réalisée en milieu solvant, à des températures comprises entre 20°C et 150°C et, de préférence, entre 50°C et 120°C, en utilisant un rapport molaire azoture alcalin / bromure de poly(iso)butyle compris entre 1 et 5 et, de préférence, allant de 2 à 4.

La réaction s'effectue de préférence à pression atmosphérique et sous agitation.

A titre de solvants utilisables pour la réaction d'azidation selon la présente invention, on citera la DMF, le DMSO, la NMP, les alcools tels que CH_3OH , $CH_3(CH_2)_nOH$ avec n compris entre 1 et 4, les composés aromatiques, tels que benzène, toluène, xylenes ou le mélange d'au moins 2 des solvants susmentionnés.

Les poly(iso)butylhydrazines et les poly(iso)butylazides sont isolés des milieux réactionnels puis purifiés selon des méthodes connues.

Les composés de formule générale (I) de la présente invention peuvent être utilisées comme additifs d'entretien ou de nettoyages des soupapes des moteurs à combustion interne fonctionnant à l'essence.

Les quantités pondérales des polyisobutylamines de formule générale (II) utilisées comme additifs de carburant, notamment, des essences, est comprise entre 10 et 5000 ppm et, de préférence, entre 50 et 1000 ppm.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.

PREPARATION D'UNE POLYISOBUTYLAmine :

Hydrobromuration d'un polyisobutène

polyisobutène commercialisé par la Société BASF sous la désignation Glissopal ES 3250 désigné ci-après par PIB et présentant les caractéristiques suivantes :

masse moléculaire moyenne poids $M_w = 1300$

masse moléculaire moyenne en nombre $M_n = 940$

polydispersité $M_w/M_n = 1,38$

teneur pondérale en α oléfine : 85 %

teneur pondérale en β oléfine : 7 %

0,105 mole de doubles liaisons pour 100 g déterminé par indice de brome

Conditions opératoires :

Dans un réacteur en verre inactinique de 1 l, muni d'une agitation mécanique, d'un thermomètre, d'arrivées de bromure d'hydrogène (HBr gaz) et d'air et d'un réfrigérant couplé à un flacon de lavage pour abattre l'excès de HBr (ou HBr non consommé), on introduit 150 g de PIB (0,158 mole) dissous dans 500 g de cyclohexane (soit un rapport pondéral PIB/cyclohexane = 30 %). A température ambiante (25°C), sous agitation et en présence d'un courant d'air ayant un débit de 0,45 l/h, on introduit, en 90 minutes 24,3 g d'HBr gaz soit 0,30 mole (débit : 4,5 l/h).

L'introduction d'HBr gaz terminé, on laisse le milieu réactionnel 10 sous agitation pendant 4 heures à température ambiante.

L'excès d'HBr gaz est éliminé par stripping à l'air puis le cyclohexane est évaporé sous pression réduite.

Le produit obtenu - désigné ci-après par PIB-Br se présente sous l'aspect d'un miel jaune. Il est obtenu avec un rendement de 90 % 15 déterminé par dosage minéral du brome dans le PIB-Br obtenu.

La conversion du PIB - calculée par indice de brome - est de 90 %.

Le PIB-Br obtenu présente les caractéristiques suivantes :

teneur en brome : 94 mmol/100g

Par analyse RMN du proton sur un appareil Bruker AC300, 20 utilisant CDCl_3 comme solvant, on constate une disparition totale des signaux des doubles liaison terminales du PIB qui se situaient à 4,65 et 4,85 ppm.

Le signal correspondant aux protons de $-\text{CH}_2\text{-Br}$ apparaît à 3,2 ppm (multiplet).

25 Amination du bromure de polyisobutyle PIB-Br

ESSAI 1 A 3 : UTILISATION DE L'AMMONIAC LIQUIDE

ESSAI 1

Dans un autoclave en acier inoxydable de 100 ml muni d'une agitation, on introduit 10 g de PIB-Br ($\approx 9,4$ mmol de Br) dissous dans 15 30 g de toluène. On ajoute 0,5 g de KI. On ferme l'autoclave et on charge 17 g d'ammoniac liquide. Sous vive agitation (800 tours/minute), la température est élevée à 110°C ($P \approx 45$ bars) et la réaction est poursuivie pendant 12 heures. En fin de réaction, l'autoclave est ramené à température ambiante, puis l'excès d'ammoniac est dégazé. Le mélange 35 réactionnel est lavé à l'eau jusqu'à neutralité (4 x 100 ml), séché sur sulfate de magnésium et le toluène est évaporé sous pression réduite.

La conversion du bromure de polyisobutyle calculée par dosage minéral du brome résiduel dans le produit aminé ainsi obtenu s'élève à

90 %. Le taux d'azote dans le produit, déterminé par la méthode Kjeldahl, est de 69 mmol/100 g, ce qui correspond à un rendement de 73 %.

Les essais 2 et 3 qui suivent ont été réalisés dans le même appareillage en utilisant certaines quantités de réactifs et certaines 5 conditions opératoires différentes. Ces quantités et conditions, ainsi que les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.

Pour les essais 2 et 3, on utilise au départ :

10 g de PIB-Br,

17 g d'ammoniac,

10 0,5 de KI

La température est de 110°C.

Essai	Solvant		Durée	Pression	Brome		NH ₃ /Br	Conver-	Azote	Rende-
	Nature	Qté	(heures)	(bar)	initial	final	mol/mol	sion (%)	(mmol /100 g)	ment (%)
		(en g)			(mmol/100g)					
2	toluène	15	24	45	88	8	110	91	70	80
3	toluène NMP	15 5	3	35	94	9	110	90	64	68

TABLEAU 1

15 Sur les produits obtenus analysés par RMN du proton selon les conditions précédemment décrites, on observe une disparition totale du signal correspondant aux protons méthyléniques de -CH₂Br à 3,2 ppm et l'apparition du signal correspondant aux protons méthyléniques de -CH₂NH₂ à 2,4 - 2,5 ppm sous forme d'un multiplet.

20 La stabilité des polyisobutylamines obtenues a été étudiée par Differential Scanning Calorimetry (DSC).

On constate un début de dégradation à partir d'environ 310°C.

ESSAI 4 :

UTILISATION DE LA 3-DIMETHYLAMINOPROPYLAMINE - DMAPA

25 Préparation du produit de formule : PIB - NH - (CH₂)₃ N(CH₃)₂

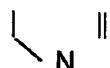
Dans un réacteur en verre de 100 ml muni d'une agitation, d'un réfrigérant, on introduit 10 g de PIB-Br (8,5 mmol de Br), 4,3 de DMPPA (42 mmol), 0,5 g de KI, 10 g de toluène et 10 g de N-méthylpyrrolidinone. Sous agitation (800 tours/min), on porte la 30 température à 110°C, puis on laisse réagir pendant 24 heures. Le

mélange réactionnel est récupéré, lavé avec une solution de bicarbonate de potassium à 5 %, puis lavé à l'eau jusqu'à neutralité. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. La conversion du PIB-Br, déterminée par dosage minéral du brome résiduel, est de 98 %. La teneur en azote du produit, déterminée par la méthode Kjeldahl, s'élève à 116 mmol/100 g, ce qui correspond à un rendement de 68 %.

ESSAI 5 :

UTILISATION DE 1,2,4-TRIAZOLE SOUS FORME DE SEL DE SODIUM

10 Préparation du produit de formule : PIB — N — N



Dans un réacteur en verre de 500 ml muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on introduit 108 g de PIB-Br (0,081 mole de Br), 19,6 g de triazolate de sodium (0,21 mole), 72 g de cyclohexane, 100 g de DMF ainsi que 6,5 g d'iodure de potassium.

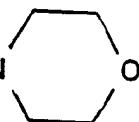
Sous agitation, on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à obtention du reflux (93°C dans le réacteur). On laisse agir pendant 72 heures. Le mélange réactionnel est filtré, puis décanté. La phase organique est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Pour finir, on évapore le solvant.

La conversion du PIB-Br, déterminée par dosage du Br résiduel s'élève à 98 %.

ESSAI 6 :

25 UTILISATION DE LA MORPHOLINE

Préparation du produit de formule : PIB—N



Dans un réacteur en verre de 1 l, muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on introduit 130 g de PIB-Br (0,102 mole), 36 g de morpholine (0,410 mole), 130 g de cyclohexane et 130 g de NMP.

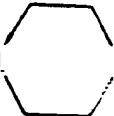
Sous agitation, on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à obtention du reflux (100°C dans le réacteur). On laisse agir pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est filtré puis décanté.

35 La phase organique est lavée avec de l'eau saturée en NaCl, séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé.

La conversion du PIB-Br, déterminée par dosage du brome résiduel s'élève à 91 %.

ESSAI 7 :
UTILISATION DE LA PIPERAZINE

5

Préparation du produit de formule : PIB—N N - H

Dans un réacteur en verre de 250 ml, muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on introduit 10 g de PIB-Br (7,5 mmol), 6,9 g de pipérazine (80 mmol), 0,5 g de KI (3 mmol), 10 g de cyclohexane et 10 g de N-méthylpyrrolidinone. Sous agitation, on chauffe le mélange réactionnel jusqu'à l'obtention du reflux et on laisse réagir 24 heures. En fin de réaction, le mélange réactionnel est lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé. La teneur en brome résiduel est inférieure à 500 ppm. La teneur en azote déterminée par la méthode Kjeldahl est de 115 mmol/100 g.

15 **Préparation d'un poly(iso)butylhydrazine de formule PIB—NHNH₂**

Dans un réacteur en verre de 1l, muni d'une agitation et d'un réfrigérant, on introduit 100 g de PIB-Br préparé comme indiqué précédemment et ayant 0,085 mol de Br, 40 g d'hydrate d'hydrazine (0,8 mol), 5 g de KI (0,03 mol), 350 g de toluène et 50 g de N-méthylpyrrolidinone. Sous agitation (800 tours/min), on porte la température à 110°C, puis on laisse réagir pendant 24 heures. Le mélange réactionnel est récupéré et décanté. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé. La conversion du PIB-Br, déterminée par dosage du brome résiduel s'élève à 25 80%.

Préparation d'un poly(iso)butylazide de formule PIB—N₃

Dans un réacteur en verre de 1 l, muni d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique, on introduit 100 g de PIB-Br préparé comme indiqué précédemment et ayant 0,081 mol de Br, 15 g d'azoture de sodium (0,23 mol), 100 g de toluène et 400 g de DMF. Sous agitation, on porte la température à 110°C, et on laisse réagir pendant 72 heures. Le mélange réactionnel est filtré, puis décanté. La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium, puis le solvant est évaporé. La conversion du PIB-Br, déterminée par dosage du brome résiduel s'élève, 35 est supérieure à 98 %. L'analyse infrarouge fait apparaître la bande azide à 2097 cm⁻¹.

Evaluation des composés de formule 1 obtenus selon l'invention comme additifs pour essence.

Les performances moteurs des polyisobutylamines (PIBA) obtenues selon notre invention ont été évaluées.

Les tests ont été effectués sur moteurs d'essai Honda, sur une durée de 80 heures, avec une essence sans plomb 95 (SP 95), additivée à 5 300 ppm de PIBA ou non.

Le test consiste en des mesures d'encrassement des soupapes (masse de dépôt) et de propreté des tubulures d'admission (cotation visuelle sur 10).

10 Les résultats sont consignés dans le tableau 1 suivant :
Dans ce tableau 1 :

- le PIBA référencé A provient de l'essai 2,
- le PIBA référencé B provient de l'essai 4 (PIB - DMAPA),
- le produit référencé C est un PIBA ayant subi le traitement de débromation et contenant 850 ppm de brome.

15

Essence	Additif	Référence	Soupape dépôt (mg)	Admissions Propreté (cotation visuelle sur 10)
SP 95	sans	-	120	3,2
SP 95	PIBA	A	1	9,9
SP 95	PIB - DMAPA	B	3	9,9
SP 95	PIBA	C	5	9,9

TABLEAU 1

Tant pour le faible dépôt sur les soupapes que pour la propreté des tubulures d'admission, les additifs testés apparaissent excellents.

REVENDICATIONS

1. Composés de formule générale : R¹ — A dans laquelle :
 - 5 - R¹ représente un radical polybutyle ou polyisobutyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 20 à 400 et, de préférence allant de 35 à 200, dérivé d'isobutène et, pour une proportion allant jusqu'à 20 % en poids, de n-butène, et
 - A représente un radical azido -N₃ ; un radical hydrazino -NH—N(R²)(R³) dans lequel R² et R³, identiques ou différents représente chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 6 ; ou un radical amino—N(R⁴)(R⁵) dans lequel R⁴ et R⁵, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné aliphatique linéaire ou ramifié ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle, un radical aminoalkyle de formule-[R⁶]—N(R⁷)(R⁸) dans laquelle R⁶ représente un radical ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10 et, R⁷ et R⁸, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 1 à 10, un radical phényle ou naphtyle, un radical polybutyle ou polyisobutyle ayant un nombre d'atomes de carbone allant de 20 à 400 chacun, un radical polyaminoalkyle de formule [-R⁶—NR⁷]_mR⁸ dans laquelle les radicaux R⁶ et R⁷ sont chaque fois identiques ou différents, les radicaux R⁶, R⁷ et R⁸ ont les significations données précédemment et m est un nombre entier allant de 2 à 8, ou dans lequel R⁴ et R⁵ du radical amino —N(R⁴)(R⁵) forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont fixés, un radical Δ2-imidazolinyle, imidazolidinyle, Δ2-pyrrolinyle, pyrrolidinyle, pyrazolidinyle, Δ3-pyrazolinyle, pipéridyle, pipérazinyle, morpholinyle, 1,2,4-triazolyde, pipérazyle.
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans leur formule R¹—A, A est un radical azido-N₃ ou hydrazino-NHNH₂.
- 35 3. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que dans leur formule R¹—A, A est un radical -NH₂, -NH(CH₂)₃N(CH₃)₂, morpholinyle, 1,2,4-triazolyde, pipérazyle

4. Procédé de préparation des composés de formule R¹—A selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on hydrobromure un polybutène ou un polyisobutène en présence d'oxygène en milieu solvant apolaire aprotique à des températures comprises entre -10°C et 60°C, puis on soumet le bromure de poly(iso)butyle à une amination, une hydrazination ou une azidation.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on hydrobromure un polybutène ou un polyisobutène à une température comprise entre 0°C et 25°C.
10. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que le solvant apolaire aprotique est le cyclohexane.
15. 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'amination du composé bromé est effectuée à des températures comprises entre 50°C et 200°C sous des pressions au plus égales à 80 bars.
20. 8. Procédé selon l'une des revendications 4 ou 7, caractérisé en ce que l'amination est effectuée en présence d'un solvant.
25. 9. Composés selon l'une des revendications 4, 7 à 8, caractérisé en ce que, en outre, l'amination est réalisée en présence d'un iodure alcalin.
30. 10. Procédé selon l'une des revendications 4 et 7 à 8, caractérisé en ce que l'amination est effectuée en présence d'un co-solvant polaire aprotique.
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le co-solvant polaire aprotique est la N-méthylpyrrolidone (NMP).
35. 12. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'hydrazination est effectuée par mise en contact du bromure de poly(iso)butyle avec un composé de formule H₂N-N(R²)(R³) ou bien avec l'hydrate d'hydrazine, en milieu solvant à des températures comprises entre 20°C et 150°C, en utilisant un rapport molaire H₂N-N(R²)(R³) ou hydrate d'hydrazine / bromure de poly(iso)butyle allant de 1 à 20.

13. Procédé selon la revendicaiton 4, caractérisé en ce que l'azidation est effectuée par mise en contact du bromure de poly(iso)butyle avec un azoture alcalin, en milieu solvant, à des températures comprises entre 20°C et 150°C, en utilisant un rapport molaire azoture alcalin / bromure de poly(iso)butyle compris entre 1 et 5.
- 5
14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'azoture alcalin est l'azoture de sodium.
- 10 15. Utilisation des composés de formule R¹—A selon l'une des revendications 1 à 3, comme additifs d'entretien ou de nettoyage des soupapes des moteurs à combustion interne fonctionnant à l'essence.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int Application No
PCT/FR 99/02892

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F8/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22 January 1998 (1998-01-22) page 1, line 1 - line 13 page 2, line 16 - line 24; claims 1-6; example 4	1,3-5,15
Y	GB 1 006 589 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 6 October 1965 (1965-10-06) page 1, line 11 - line 18 page 2, line 104 -page 3, line 25 page 3, line 37 - line 51; claims 1-23	1-15
Y	US 5 583 186 A (M. P. DUNCAN) 10 December 1996 (1996-12-10) column 3, line 11 -column 4, line 55 column 5, line 11 - line 22; claims 1-17	1-15

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 February 2000

Date of mailing of the International search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 6818 Patentstaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 99/02892

G(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 700 932 A (BP CHEMICALS LTD.) 13 March 1996 (1996-03-13) page 2, line 10 - line 52; claims 1-9	1-15
Y	DE 36 11 230 A (BASF AG) 8 October 1987 (1987-10-08) cited in the application page 7, line 8 - line 26; claims 1-9	1-15
A	GB 1 096 320 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 29 December 1967 (1967-12-29) the whole document	1
A	US 5 559 270 A (D. E. KOEHLER) 24 September 1996 (1996-09-24) column 1, line 6 -column 2, line 2; claims 1-13	1
A	EP 0 561 214 A (BASF AG) 22 September 1993 (1993-09-22) claims 1-10	1
A	DE 15 45 487 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) 2 July 1970 (1970-07-02) claims 1-8	1
A	FR 2 437 418 A (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 25 April 1980 (1980-04-25) claims 1-16	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Search Application No

PCT/FR 99/02892

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 9802468	A	22-01-1998	AU EP	3549197 A 0912616 A	09-02-1998 06-05-1999	
GB 1006589	A		US	3232914 A	01-02-1966	
US 5583186	A	10-12-1996		NONE		
EP 700932	A	13-03-1996	US	5637651 A	10-06-1997	
DE 3611230	A	08-10-1987	DK EP JP JP JP JP NO US	170087 A 0244616 A 7103385 B 62241992 A 2696076 B 8100188 A 871393 A,B, 4832702 A	05-10-1987 11-11-1987 08-11-1995 22-10-1987 14-01-1998 16-04-1996 05-10-1987 23-05-1989	
GB 1096320	A		NL DE FR US	6501044 A 1645319 A 1465913 A 3454555 A	29-07-1966 25-06-1970 31-03-1967 08-07-1969	
US 5559270	A	24-09-1996	US	5962738 A	05-10-1999	
EP 561214	A	22-09-1993	DE CA DE US	4208756 A 2091953 A 59303168 D 5350429 A	23-09-1993 20-09-1993 14-08-1996 27-09-1994	
DE 1545487	A	02-07-1970	FR FR GB JP US	1489559 A 1492000 A 1083610 A 49045685 B 3438757 A	25-10-1967 04-12-1967 05-12-1974 15-04-1969	
FR 2437418	A	25-04-1980		NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dex 3e Internat

PCT/FR 99/02892

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F8/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 02468 A (BP CHEMICALS (ADDITIVES) LTD.) 22 janvier 1998 (1998-01-22) page 1, ligne 1 - ligne 13 page 2, ligne 16 - ligne 24; revendications 1-6; exemple 4	1,3-5,15
Y	GB 1 006 589 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 6 octobre 1965 (1965-10-06) page 1, ligne 11 - ligne 18 page 2, ligne 104 -page 3, ligne 25 page 3, ligne 37 - ligne 51; revendications 1-23	1-15
Y	US 5 583 186 A (M. P. DUNCAN) 10 décembre 1996 (1996-12-10) colonne 3, ligne 11 -colonne 4, ligne 55 colonne 5, ligne 11 - ligne 22; revendications 1-17	1-15
		-/-

 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état présent de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
16 février 2000	24/02/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Permentier, W

Formulaire PCT/SA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

BEST AVAILABLE COPY

page 1 de 2

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Document de la famille de brevet

PCT/FR 99/02892

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9802468 A	22-01-1998	AU 3549197 A EP 0912616 A	09-02-1998 06-05-1999
GB 1006589 A		US 3232914 A	01-02-1966
US 5583186 A	10-12-1996	AUCUN	
EP 700932 A	13-03-1996	US 5637651 A	10-06-1997
DE 3611230 A	08-10-1987	DK 170087 A EP 0244616 A JP 7103385 B JP 62241992 A JP 2696076 B JP 8100188 A NO 871393 A, B, US 4832702 A	05-10-1987 11-11-1987 08-11-1995 22-10-1987 14-01-1998 16-04-1996 05-10-1987 23-05-1989
GB 1096320 A		NL 6501044 A DE 1645319 A FR 1465913 A US 3454555 A	29-07-1966 25-06-1970 31-03-1967 08-07-1969
US 5559270 A	24-09-1996	US 5962738 A	05-10-1999
EP 561214 A	22-09-1993	DE 4208756 A CA 2091953 A DE 59303168 D US 5350429 A	23-09-1993 20-09-1993 14-08-1996 27-09-1994
DE 1545487 A	02-07-1970	FR 1489559 A FR 1492000 A GB 1083610 A JP 49045685 B US 3438757 A	25-10-1967 04-12-1967 05-12-1974 15-04-1969
FR 2437418 A	25-04-1980	AUCUN	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. Int. Internat. No.
PCT/FR 99/02892

C(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 700 932 A (BP CHEMICALS LTD.) 13 mars 1996 (1996-03-13) page 2, ligne 10 - ligne 52; revendications 1-9 —	1-15
Y	DE 36 11 230 A (BASF AG) 8 octobre 1987 (1987-10-08) cité dans la demande page 7, ligne 8 - ligne 26; revendications 1-9 —	1-15
A	GB 1 096 320 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ N.V.) 29 décembre 1967 (1967-12-29) le document en entier —	1
A	US 5 559 270 A (D. E. KOEHLER) 24 septembre 1996 (1996-09-24) colonne 1, ligne 6 - colonne 2, ligne 2; revendications 1-13 —	1
A	EP 0 561 214 A (BASF AG) 22 septembre 1993 (1993-09-22) revendications 1-10 —	1
A	DE 15 45 487 A (CHEVRON RESEARCH COMPANY) 2 juillet 1970 (1970-07-02) revendications 1-8 —	1
A	FR 2 437 418 A (RHONE-POULENC INDUSTRIES) 25 avril 1980 (1980-04-25) revendications 1-16 —	1